

JP5287125

**Title:
JP5287125**

Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber composition excellent in heat resistance, strength characteristics, low abrasion resistance and wear resistance after curing by adding specific two kinds of sliding agents to a partially hydrogenated unsaturated nitrileconjugated diene based copolymer and an unsaturated carboxylic acid metallic salt. **CONSTITUTION:** The objective composition is obtained by blending (A) a partially hydrogenated unsaturated nitrile-conjugated diene-based copolymer having <=120 iodine value (e.g. uhydrogenated product of butadiene-acrylonitrile copolymer rubber) with (B) an ethylenically unsaturated carboxylic acid metallic salt, (C) a silicone rubber and (D) a fluororesin (preferably a powdery fluororesin), preferably at amounts of 5-100 pts.wt. component B, 1-10 pts.wt. component C and 1-30 pts.wt. component D based on 100 pts.wt. component A. As the component B, a Zn salt, a Mg salt, a Ca salt or an Al salt of an ethylenically unsaturated carboxylic acid such as (meth)acrylic acid or maleic acid is preferably used. Furthermore, an organic peroxide based compound such as dicumyl peroxide is preferably used as a curing agent of the composition.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287125

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl.⁵
C 08 L 9/02
C 08 K 3/10
5/09
// C 08 L 9/02
83:04

識別記号 庁内整理番号
LBB 8218-4 J
KCU 7242-4 J
KAR 7242-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-114177

(22)出願日 平成4年(1992)4月8日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 豊田 敏二
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54)【発明の名称】 ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 ヨウ素価が120以下の部分水素化不飽和二トリルー共役ジエン系共重合体とエチレン性不飽和カルボン酸金属塩との混合物に、摺動化剤としてシリコーンゴムとフッ素樹脂とを併用して添加することにより、加硫後の耐熱性、強度特性、低摩擦性、耐摩耗性に優れるゴム組成物を得る。

【構成】 ヨウ素価が120以下の部分水素化不飽和二トリルー共役ジエン系共重合体に、エチレン性不飽和カルボン酸金属塩、シリコーンゴム、フッ素樹脂を配合してなるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ヨウ素価が120以下の部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体、(2) エチレン性不飽和カルボン酸金属塩、(3) シリコーンゴム (4) フッ素樹脂とからなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 (1) ヨウ素価が120以下の部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体、(2) エチレン性不飽和カルボン酸、(3) 周期律表第、I I、I I I、I V、V I、V I I I 族の金属化合物 (4) シリコーンゴム (5) フッ素樹脂とからなることを特徴とするゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は加硫性ゴム組成物に関し、詳しくは耐熱性、強度特性、低摩擦性、耐摩耗性に優れる、部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体を主成分とする加硫性ゴム組成物に関する。

【0002】

【從来の技術】從来より不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体中の炭素一炭素二重結合含有単量体単位の一部を水素化した部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体は耐熱性に優れることがよく知られており、また該共重合体にエチレン性不飽和カルボン酸金属塩を配合したゴム組成物は強度特性に優れていることも知られている。このゴム組成物は、その優れた特性のためロール、ベルトなど種々の用途に活用されているが、摩擦性と耐摩耗性とのバランスにおいてまだ不充分であった。一方、ゴム組成物の低摩擦化の手法としては、表面にシリコンオイルを塗布したり、カーボン、粉末状珪酸化合物、シリコーンポリマー、フッ素樹脂等の無機または有機充填剤を添加する方法が知られていた。しかし、シリコンオイル等の塗布は、表面に薄層を形成するだけなので摩耗によりなくなってしまい、耐久性に劣る。また、各種充填剤においては摩擦係数低下効果が充分でなく、多量に添加すると強度物性を低下させる問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはこれらの検討の中で、部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体にエチレン性不飽和カルボン酸金属塩を配合したゴム組成物においては、シリコーンゴムとフッ素樹脂とを併用して配合した場合、それぞれ単独に配合した場合に比べて摩擦係数を格段に低下させることができ、かつ耐摩耗性にも優れることを見いだし、本発明を完成するに到った。本発明の目的は、耐熱性、強度特性、低摩擦性、耐摩耗性に優れる有機過酸化物加硫が可能なゴム組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、(1) ヨ

ウ素価が120以下の部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体、(2) エチレン性不飽和カルボン酸金属塩、(3) シリコーンゴム、(4) フッ素樹脂および(5) 有機過酸化物系加硫剤を含有してなるゴム組成物によって達成される。

【0005】本発明で使用される部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体は、不飽和ニトリルー共役ジエン共重合体及び不飽和ニトリルー共役ジエンーエチレン性不飽和モノマー共重合体の共役ジエン単位部分を水素化したものである。これらは、乳化重合あるいは溶液重合等で製造される共重合体を、通常の方法(例えば、特公昭60-58242号公報、特公昭62-61045号公報などに記載された方法)によって該共重合体中の共役ジエン単位部分を水素化したものであり、そのヨウ素価は耐熱性の要求から1~120、好ましくは1~50である。

【0006】本発明の部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体を構成する不飽和ニトリルとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。これら単量体と共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、マレイン酸ジメチル、スマル酸ジエチル、スマル酸ジ-*n*-ブチル、イタコン酸ジ-*n*-ブチルのような前記カルボン酸のアルキルエステル；メトキシアクリレート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエトキシエチルアクリレートのような前記不飽和カルボン酸のアルコキシアルキルエステル； α および β -シアノエチルアクリレート、 α , β および γ -シアノプロピルアクリレート、シアノブチルアクリレート、シアノオクチルアクリレートのようなシアノアクリル基を有するアクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキル基を有するアクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミドのようなN-置換(メタ)アクリルアミドなどが含まれる。これらの単量体以外に、該不飽和単量体の一部を、本発明の主旨が損なわれない範囲でスチレン、ビニルピリジン等のビニル系単量体や、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンのような非共役ジエンで置換してもよい。

【0007】本発明で使用される部分水素化不飽和ニトリルー共役ジエン系共重合体は、具体的にはブタジエンーアクリロニトリル共重合ゴム(以下、NBRと略す)、イソプレン-ブタジエンーアクリロニトリル共重合ゴム、イソプレンーアクリロニトリル共重合ゴムなど

を水素化したもの；ブタジエン-メチルアクリレート-アクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエン-イタコン酸ジ-*n*-ブチル-アクリロニトリル共重合ゴムなどを水素化したもののなどが例示される。該共重合ゴム中の結合不飽和ニトリル量は耐油性の要求から通常5～60重量%、好ましくは10～50重量%である。

【0008】本発明で使用されるエチレン性不飽和カルボン酸金属塩としては、1または2以上のカルボキシル基を有する炭素数5以下のエチレン性不飽和カルボン酸と金属とがイオン結合した構造を持つものであればよい。エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸；マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル等が挙げられる。金属としては、上記エチレン性不飽和カルボン酸と塩を形成するものであれば特に制限されないが、通常、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、錫、鉛等を使用でき、中でもゴム製品の特性から、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムが適している。上記のエチレン性不飽和カルボン酸と金属とのモル比は、1／0.5～1／3の範囲内が好ましい。これらのエチレン性不飽和カルボン酸金属塩は、他の成分と配合、混練してゴム組成物を製造する時に、金属塩の形でゴムに配合してもよく、また前記のエチレン性不飽和カルボン酸と前記金属の酸化物、水酸化物、または炭酸塩とを添加して混練等の操作中にこれらを反応させて生成させてもよい。エチレン性不飽和カルボン酸金属塩の使用量は特に制限されないが、通常、ゴム100重量部あたり3～120重量部、好ましくは5～100重量部の範囲で使用される。3重量部未満または120重量部を超える範囲ではゴム製品の強度特性が劣るので好ましくない。

【0009】本発明で使用されるシリコーンゴムとしては、分子量40万以上のゴム状のものであればよい。また、ジメチル系、メチルビニル系、メチルフェニルビニル系など種々のものが知られているが、その種類は問わない。低分子量の液状シリコーンは、ゴム組成物の強度を低下させるので好ましくない。添加量はゴム100重量部あたり1～30重量部、好ましくは1～10重量部の範囲である。30重量部以上になるとゴム組成物の強度が低下し、またロールで混練する際にスリップてしまい、分散状態が悪くなる。

【0010】また、本発明で使用するフッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン重合体またはテトラフルオロエチレンと他の共重合可能なモノマーとからなる共重合体が挙げられる。これらの添加量はゴム100重量部あたり1～50重量部、好ましくは1～30重量部の範囲である。50重量部以上になるとゴム組成物の強度が低下する。又、該樹脂は混練のしやすさからパウダー状

のものが好ましい。

【0011】本発明での加硫剤は特に制限されず、硫黄系加硫剤、有機過酸化物系加硫剤が用いられるが、なかでは後者が好ましい。その例としては、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどが挙げられる。これらの有機過酸化物は1種以上で使用され、通常ゴム100重量部に対し0.2～10重量部の範囲で使用される。

【0012】本発明のゴム組成物においては、上記の各成分とともに、亜鉛華、ステアリン酸のほかカーボンブラック、シリカ等の補強剤、タルク、炭酸カルシウム等の充填剤、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパン等の架橋助剤、可塑剤、プロセス油、加工助剤、老化防止剤などの通常ゴム工業で使用される種々の薬剤が使用目的に応じ適宜配合される。本発明の加硫性ゴム組成物は、上記の共重合体、加硫剤、加硫促進剤、その他配合剤を、ロール、バンバリー等の通常用いられる混合機により製造される。

【0013】
【発明の効果】本発明のゴム組成物を加硫して得られる加硫物は、エチレン性不飽和カルボン酸金属塩を含有する水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体の特徴である耐熱性、耐油性、強度特性を保持したうえ、低摩擦性、耐摩耗性が共に優れており、幅広い用途に応用できる。主な用途としては、O-リング、パッキング等の各種シール用ゴム製品；自動車のグラスラン、ワイヤーなどの摺動部品；各種ロール等である。

【0014】
【実施例】以下、実施例について本発明の組成物を具体的に説明する。実施例において、常態物性はJIS K 6301に準じて測定した。摩擦係数、摩耗量は次のように測定した。

(1) 摩擦係数
厚さ2mmの加硫シートを用い、ヘイドン摩擦係数測定試験機で摩擦係数を測定した。シート上に直径10mmのアルミナ圧子をのせ、更にその上に100gの荷重をかけて1分間圧着したのち、測定した。測定は、温度23℃、速度30mm／分の条件で行った。

(2) 摩耗量
厚さ2mmの加硫シートを用い、テーバー摩耗試験機で摩耗量を測定した。測定はH-18の摩耗輪を用い、まず荷重1Kgで予備削りを1000回行った。次に本試験として温度23℃、荷重1Kgの条件で1000回削った時の摩耗量をccで表した。

【0015】実施例1
アクリロニトリル量36重量%、ヨウ素価2.8（水素化率90%）の部分水素化アクリロニトリル-ブタジエン

5

6

共重合ゴムを用い、表1の各配合処方にしたがってローラルにて混練し、ゴム配合物を調整した。これを170°C、20分間加圧加熱し、厚さ2mmのシート状の加硫物*【表1】

*とし、各物性を測定した。その結果を表2に示した。
【0016】
【表1】

配合処方

配合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8
水素化NBR	*1 100	100	100	100	100	100	100	100
Zn(MAA) ₂	40	40	40	40	40	40	40	40
シリコーンゴム	*2 -	-	5	-	-	-	5	5
フッ素樹脂	*3 -	-	10	-	-	-	10	10
液状シリコーンゴム	*4 -	-	-	5	-	-	-	-
タルク	-	-	-	-	30	-	-	-
オレイルアミド	-	-	-	-	-	5	-	-
有機過酸化物系加硫剤	*5 6	6	6	6	6	6	6	6
老化防止剤	*6 1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【0017】

【表2】

*1 日本ゼオン社製 Zetpol 12020 (ヨウ素価28)

*2 ローヌアーランシリコーン社製 ロードシルシリコーンゴムMM7616

*3 旭硝子社製 フルオングL169

*4 信越化学社製 シリコーンKF-96

*5 ハーキュレス社製 Vulcup-40KE α, α-ビス(第3アチルバーボキシマーイソプロピル)ベンゼン

*6 白石カルシウム社製 ナウガード445

測定結果

配合物番号	比 較 例						本発明例
	1	2	3	4	5	6	
引張試験 引張強度 (kg/cm ²)	4.90	4.10	4.37	3.38	3.25	3.91	3.66
伸び (%)	435	365	343	344	302	466	410
100%引張応力	6.6	8.6	9.2	6.9	1.63	4.6	5.7
200%引張応力	146	177	200	147	2.29	9.5	1.16
300%引張応力	280	305	354	267	3.23	1.65	2.14
硬さ (JIS A)	81	82	82	80	88	71	82
摩擦係数	1.52	0.74	0.70	0.60	0.64	1.06	.59
摩耗量 (cc)	0.035	0.021	0.032	0.018	0.045	0.050	0.015

【0018】表2からわかるように、本願の発明のゴム組成物は、特定の2種類の摺動化剤を併用することにより、従来のものより少量の添加で摩擦係数を低下させる

ことができ、また耐摩耗性も向上させることができる。少量の添加のため、強度を低下させず、各物性のバランスに優れている。

(6)

特開平5-287125

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵
C 08 L 27:18)

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所